

Velocity-Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy of Ethers and Low Volatility Organic Compounds

著者	山内 雅世
号	41
学位授与番号	1625
URL	http://hdl.handle.net/10097/38559

氏名・（本籍）	やま うち まさ よ 山 内 雅 世
学位の種類	博 士（理 学）
学位記番号	理博第1625号
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科，専攻	東北大学大学院理学研究科（博士課程）化学専攻
学位論文題目	Velocity-Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy of Ethers and Low Volatility Organic Compounds（エーテル 類および難揮発性有機化合物の速度分解ペニングイオン化電子分光）
論文審査委員	（主査）教 授 大 野 公 一 教 授 三 上 直 彦，教 授 楠 勲

論 文 目 次

Chapter 1.	Introduction
Chapter 2.	Penning Ionization
2-1	Penning Ionization Process
2-2	Relative Intensities of Penning Ionization Electron Spectra
2-3	Collision Energy Dependence of Penning Ionization Cross Sections
Chapter 3.	Experiment
Chapter 4.	Calculations
4-1	Interaction Potential Curves
4-2	Exterior Electron Density (EED) Calculations
4-3	Outer Valence Green's Function Calculations
Chapter 5.	Penning Ionization of Ethers by Collision with He*(2 ³ S) Metastable Atoms
5-1	Introduction
5-2	Experiment
5-3	Calculations
5-4	Results and Discussion
5-4-1	CH ₃ OH, (CH ₃) ₂ O, and (CH ₃ CH ₂) ₂ O
5-4-2	Cyclic Ethers
Chapter 6.	Collision Energy Resolved Penning Ionization Electron Spectra of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
6-1	Introduction
6-2	Experiment
6-3	Results and Discussion
6-4	Electron Spectroscopy of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
6-5	Conclusion

Chapter 7. Collision Energy Resolved Penning Ionization Electron Spectra of Amino Acids

7-1 Introduction

7-2 Experiment

7-3 Results and Discussion

7-4 Conclusion

Chapter 8. Conclusion

論文内容要旨

第1章 緒言

励起原子 A^* の励起エネルギーが分子 M の第一イオン化ポテンシャルを超える場合、ペニングイオン化 $A^* + M \rightarrow A + M^+ + e^-$ がおこる。このとき放出される電子の運動エネルギーを分析するとペニングイオン化電子スペクトルが得られる。励起原子として $He^*(2^3S)$ (励起エネルギー19.82eV) を用いるとHeI紫外光電子スペクトル (励起エネルギー21.22eV) とほぼ同じエネルギー領域の電子エネルギースペクトルが得られることになる。とくに大きな系の場合、HeI紫外光電子スペクトルの帰属が十分になされていない場合が多かったが、ペニングイオン化電子スペクトルの相対バンド強度や衝突エネルギー依存性をもとにして、帰属に関して新たな情報を付け加えることができる。ペニングイオン化における部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性は、励起原子と標的分子の方向特異的な相互作用ポテンシャルを反映することが知られている。本研究では、水素結合に関与しうる酸素非共有電子対をもつエーテル類、窒素及び酸素原子に非共有電子対をもち分子内水素結合をつくるアミノ酸をとりあげ、スペクトルの帰属とあわせて、それぞれの置換基近傍における励起原子との相互作用ポテンシャルについて考察した。多環芳香族炭化水素の系では、分子平面に垂直方向および分子面内方向での相互作用ポテンシャルについて調べた。さらに、多環芳香族炭化水素やアミノ酸のような比較的蒸気圧の低い試料を扱うことで、気相電子分光実験の対象をひろげることが目的とした。

第2章 ペニングイオン化

本章では、ペニングイオン化反応における粒子間相互作用ポテンシャルおよびペニングイオン化電子分光の特徴について述べる。ペニングイオン化過程は分子と励起原子の衝突によるイオン化過程であるため、ペニングイオン化のイオン化断面積は、分子と励起原子の間の相互作用ポテンシャルを反映して、衝突エネルギーによって変化する。相互作用ポテンシャルが引力的な場合にはイオン化断面積は負の衝突エネルギー依存性を示し、斥力的な場合は正の依存性を示す。一般にある分子軌道からペニングイオン化が起こる場合、反応がおこる空間領域はその分子軌道の電子分布が大きく広がっている空間領域と考えることができる。したがってイオン化によって放出される電子の運動エネルギーを分析することによって、異なる分子軌道からのイオン化を区別することができ、部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性から分子と励起原子の方向特異的な相互作用ポテンシャルについて知ることができる。

第3章 実験

本研究で用いた実験装置と蒸気圧の低い試料の測定方法について述べる。 $He^*(2^3S)$ 励起原子は放電によって生成し、チョッパーでパルス化して衝突セルに導く。衝突セルに試料を導入してビーム軸に対して90°方向に放出された電子を半球型電子エネルギー分析器で分析した。部分イオン化断面積の衝突エネルギー

ギー依存性は He^* の飛行時間分布に依存したペニングイオン化強度をエネルギー分解して測定した。固体試料の測定の際には衝突セルに試料容器を取り付け、昇華速度が一定になるように注意深く加熱した。

第4章 計 算

本章ではペニングイオン化電子スペクトルの相対強度、部分ペニングイオン化断面積の衝突エネルギー依存性を解釈するために用いた計算方法について説明する。ペニングイオン化電子スペクトルの分岐比は、イオン化がおこる分子軌道の電子分布の空間的な広がりによって支配される。分子軌道の電子分布を分子の斥力表面の外側の領域で積分したexterior electron density (EED) を計算することで相対バンド強度を考察した。部分ペニングイオン化断面積の衝突エネルギー依存性の実験結果は、励起原子が分子に様々な方向から近づくときの相互作用ポテンシャルの計算で確かめられる。相互作用ポテンシャルはab initio分子軌道計算で求めた相互作用系の全エネルギーから孤立系の全エネルギーを差し引いて得られる。さらに、最近開発された電子相関を考慮したイオン化ポテンシャルの計算について述べた。

第5章 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 準安定励起原子との衝突によるエーテル類のペニングイオン化

本章では、直鎖および環状構造のエーテル類を系統的に研究し、酸素原子近傍およびアルキル基の水素原子近傍における励起原子との相互作用ポテンシャルについて調べた。あわせて、速度分解ペニングイオン化電子分光法によって得られた結果を利用して、ジエチルエーテルや環状エーテル類の紫外光電子スペクトルの帰属をすすめた。簡単なアルコールやエーテルの場合、酸素非結合性軌道からのイオン化に由来するバンドの部分イオン化断面積は衝突エネルギーに対して大きな負の傾きを示し、酸素の非共有電子対の張り出している領域での He^* と分子の相互作用は引力的であることがわかった。一方C-H結合性軌道からのイオン化による部分イオン化断面積の衝突エネルギーは正になって、メチル基、メチレン基の水素原子近傍での励起原子との相互作用ポテンシャルは斥力であることが明らかになった。これらのことは He^* のかわりにLi原子を用いた相互作用ポテンシャルの計算でも確かめられた。また、かさ高いアルキル基をもつジエチルエーテルと五員環や六員環の構造をもつジオキサンやTHFのような環状エーテルを比較した場合、環状エーテルのほうが酸素原子近傍の引力の効果が強く現われることが明らかになった。これは直鎖メチレン鎖をもつエーテルの場合、メチレン基の水素原子が酸素原子のまわりをとりかこみ励起原子の接近を妨げるが、環状エーテルの場合、メチレン基の立体障害が小さいためと考えられる。さらに酸素原子近傍の引力ポテンシャルは、直鎖および環状構造のエーテルのいずれの場合も、COC面に平行方向のほうが垂直方向にくらべ引力ポテンシャルの井戸が深いことがわかった。一方、ポテンシャルの井戸の広がっている空間的な領域の広さはCOC面に垂直な方向のほうがCOC面内方向よりも広いことがわかった。

第6章 多環芳香族炭化水素のペニングイオン化電子分光

多環芳香族炭化水素の例として、ナフタレンおよびアントラセンの速度分解ペニングイオン化電子分光を行った。 π 軌道からのイオン化に対応するバンドは σ 軌道からのイオン化に対応するバンドに比べて負の衝突エネルギー依存性が大きいことが明らかになった。これは分子平面に垂直な方向から He^* が近づくとき、励起原子との相互作用ポテンシャルは引力的であり、C-H結合の方向から水素原子に近づくときは斥力の影響が大きいことによる。このことは、 He^* 原子の代わりに価電子配置が同じであるLi原子を用いた相互作用ポテンシャルの計算結果と一致した。さらに π 軌道のほうが電荷分布の空間的な広がりが大きいため、 π 軌道からのイオン化に対応するバンドは σ 軌道からのイオン化に対応するバンドにより強くなることが明らかになった。このようなペニングイオン化電子スペクトルの相対バンド強度比は、計算に

よって再現できることが確かめられた。同様な傾向がアントラセンの場合にも観測された。また、ベンゼンの場合との比較から、芳香環の数が増えるにつれて引力ポテンシャルの井戸の領域が広がる傾向があることがわかった。相対バンド強度や速度依存性の特徴を考察し、電子相関を考慮したイオン化ポテンシャルの計算を行って、紫外光電子スペクトルの帰属を検討した。

第7章 アミノ酸のペニングイオン化電子分光

分子内にアミノ基とカルボキシル基をもつアミノ酸は、官能基の特性や反応性、立体構造に興味をもたらされている。本章では、もっとも簡単なアミノ酸であるグリシンについて、速度分解ペニングイオン化電子分光法を適用した。グリシンは難揮発性化合物であるため、セラミクスヒーターで260℃まで加熱して測定を行った。おもに窒素の非結合性軌道からのイオン化に由来するバンドは、ペニングイオン化における部分イオン化断面積が衝突エネルギーに対して大きな負の依存性を示すことが明らかになった。これはアミノ基の窒素原子近傍における励起原子との相互作用ポテンシャルが引力性であることを示す。また、おもにカルボニル基の結合軸方向に電子密度分布の広がるCO結合性軌道からのイオン化に対応するバンドも大きな負の衝突エネルギー依存性を示し、CO結合軸方向にも引力ポテンシャルの領域があることが確かめられた。これらは相互作用ポテンシャル計算からも支持された。グリシンは気相で水素結合の位置の異なるいくつかの配座異性体をとることが知られている。実測の速度依存性や相対バンド強度、および計算エネルギー準位をもとに、主要な4つの配座異性体を考慮してスペクトルの帰属を行った。さらに測定温度における配座異性体の存在比をもとに紫外光電子スペクトルを合成し、実測と比較することで、帰属を確認した。

第8章 結 語

速度分解ペニングイオン化電子分光法を用いて、分子と励起原子との相互作用ポテンシャルの異方性に関する知見を得ることができた。さらに、部分ペニングイオン化断面積の衝突エネルギー依存性やペニングイオン化電子スペクトルの分岐比、計算結果などを総合的に考察して、スペクトルの帰属をすすめることができた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、速度分解ペニングイオン化電子分光法を酸素原子を反応活性部位としてもつ種々のエーテル類及び揮発性が低く長時間の電子分光実験が困難ではあるがその電子構造と反応活性部位に興味をもたれる多環芳香族炭化水素及びアミノ酸に適用し、以下に述べるように高い学術的価値を有する研究成果を与えた。

第1章では、本論文の研究背景と目的を記している。第2章では、希ガスの励起原子と試料分子の衝突に伴うペニングイオン化過程及び速度分解ペニングイオン化電子分光の原理と特徴について述べている。第3章では本研究で使用した実験装置と実験法について、また、第4章では理論解析法について述べている。第5章では、以上の実験法及び理論解析法を種々のエーテルに適用し、励起原子がとくに引力を受けてイオン化反応を起こしやすい活性部位は酸素原子近傍にあり、COC面内が垂直方向より反応しやすいことを見出した。また、種々の鎖状及び環状エーテルの系統的比較から、立体的に励起原子の接近の制約がより少ない環状エーテルほど酸素原子近傍での反応活性が高くなることを明らかにした。第6章では、多環芳香族炭化水素とのペニングイオン化反応では、励起原子は分子面外の π 電子が広がる方向で引力を受け、面内のCH結合付近では斥力を受けることを明らかにし、電子相関を考慮した理論計算を併用することにより、紫外光電子スペクトルの帰属を進展させた。第7章では、揮発性の低いアミノ酸分子について測定し、アミノ基及びカルボニル基の結合軸方向で、励起原子と方向特異的な引力的相互作用を示すことを見出し、安定な立体配座の解析及びイオン化状態の帰属を行った。

以上のように本論文は、速度分解ペニングイオン化電子分光を用い、エーテル類では酸素原子近傍が励起原子と強く引力的に相互作用する反応活性部位であり、その引力が最も強く働く方向は隣接する結合を含む面内の方向であることを明らかにし、さらに周囲の立体化学的環境によってその反応性が系統的に変化することを立証した。また、多環芳香族炭化水素及びアミノ酸の速度分解ペニングイオン化電子スペクトルの測定に成功し、多体摂動論の手法に基づく電子構造計算法をも併用して、励起原子との方向特異的相互作用を明らかにし、さらに紫外光電子スペクトルの帰属を進展させた。よって有機分子の電子分光研究の分野に重要な貢献をしたものとして高く評価される。また、論文提出者は、自立して研究を進めるに必要な高度な研究能力と学識を備えていると判定できる。よって、山内雅世提出の本論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。